

На правах рукописи

**ХАМДОХОВ ЭЛЬДАР ЗАЛИМОВИЧ**

**ФОРМИРОВАНИЕ ГРАФИТОПОДОБНЫХ  
НАНОСТРУКТУР В УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНКАХ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ**

01.04.15 – физика и технология наноструктур,  
атомная и молекулярная физика

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Нальчик – 2018

Работа выполнена на кафедре «Электроника и информационные технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Тешев Руслан Шахбанович**

Официальные оппоненты: **Шешин Евгений Павлович**,  
доктор физико-математических наук, профессор  
ФГБОУ ВО «Московский физико-технический  
институт (государственный университет)»  
(г. Долгопрудный), профессор

**Козырев Евгений Николаевич**, доктор  
технических наук, профессор ФГБОУ ВО  
«Северо-Кавказский горно-металлургический  
институт (государственный технологический  
университет)», (г. Владикавказ), заведующий  
кафедрой электронные приборы

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСиС»  
(г. Москва).

Защита диссертации состоится «20» декабря 2018 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д212.076.11, созданного на базе ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» и на сайте <http://diser.kbsu.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совет

Квашин Вадим Анатольевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Результаты системных исследований автоэмиссионных свойств различных проводников показывают перспективность их использования в СВЧ приборах, рентгеновских трубках и источниках света в качестве катодов. Однако для гладких поверхностей проводников с работой выхода приблизительно от 2 до 5 эВ электрическое поле, при котором появляется незначительная эмиссия, чрезвычайно высоко (около  $10^7$  В/см), что создает определенные ограничения на методы формирования катодов.

В связи с этим особо актуальным является создание катодов с низкими (<1кВ) рабочими напряжениями.

### **Степень разработанности темы исследования**

Авторы работы [1] продемонстрировали возможность создания матрицы полевых эмиттеров, в которых используется эффект топографического усиления электрического поля на микроостриях. Несмотря на большое количество работ, этот способ не позволил создать автоэмиссионные катоды, удовлетворяющие требованиям разработчиков систем. Причины этого кроются в том, что катоды недостаточно долговечны из-за разогрева эмиттеров джоулевым теплом и имеют невысокую однородность эмиссии из-за проблемы воспроизведения микроострий только одинаковой формы и размеров [2].

Графитоподобные наноструктуры (графен, углеродные нанотрубки, нанографиты, наноалмазы) являются наиболее перспективными материалами для создания катодов благодаря низкой работе выхода электрона (<1 эВ) [3]. Так, в работе [4] обнаружено, что на нанокластерах углерода возбуждение эмиссии имеет место при очень низких полях ( $10^4$ - $10^5$  В/см), что существенно ниже, чем для микроострийных катодов. Большой интерес вызывает технология получения эмиссионных центров на основе нанокластерных структур в углеродных пленках, полученных методом пиролиза гептана [5]. Для синтеза углеродных нанокластерных структур также применяется хорошо изученный электродуговой метод. Однако в отечественной и зарубежной печати нет достаточных данных о способах получения автоэмиссионных углеродных сред большой площади с однородными эмиссионными свойствами рабочей поверхности.

**Цель работы:** развитие технологии формирования графитоподобных наноструктур (эмиссионных центров) в углеродных пленках, полученных электродуговым распылением графита в магнитном поле, для создания автоэмиссионных катодов.

### **Для достижения цели поставлены следующие задачи:**

- модернизация испарителя установки электродугового напыления и отработка технологии получения углеродных пленок с гладкой поверхностью;

- определение оптимальных условий формирования графитоподобных наночастиц в аморфных углеродных пленках;
- исследование структуры и свойств получаемых автоэмиссионных сред на основе углеродных пленок.

#### **Научная новизна:**

- впервые предложен способ получения углеродной пленки путем электродугового распыления графита в магнитном поле;
- установлено, что использование никелевой дуги для непосредственного нагрева структуры Si/TiN/C/Ni в вакууме исключает необходимость последующего термического отжига структуры Ni/C для формирования в углеродной пленке графитоподобных наночастиц с размерами ~3 нм;
- показано, что нагрев структуры Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C/Ni или Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ni/C в вакууме при температуре 1100° С вызывает преобразование аморфной углеродной пленки наноразмерной толщины в стопку из графеновых слоев;
- установлено, что трансформация аморфной углеродной пленки в графеновые слои зависит от температуры отжига и толщины пленки катализатора (Ni);
- впервые изготовлен автокатод на основе микроканальной пластины (МКП) с каналами, внутри которых электродуговым способом сформированы регулярно расположенные эмиттеры;
- показана перспективность использования каталитической пленки из нихрома для синтеза графитоподобных нанокластеров в аморфной углеродной пленке.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- доказана зависимость трансформации аморфной углеродной пленки в графеновые слои от температуры отжига и соотношения толщин пленок катализатора и углерода;
- применительно к проблематике диссертации результативно использована методика расчета линейного размера наноструктур;
- изложены доказательства того, что прогрев углеродной пленки дугой позволяет исключить необходимость последующего термического отжига;
- раскрыта новая проблема, заключающаяся в развитии методики изготовления автоэмиссионных катодов на основе МКП;
- изучены условия, при которых в аморфных углеродных пленках образуются наноструктуры.

Практическая значимость работы подтверждена следующим:

- разработанный технологический процесс формирования наноструктур в аморфных углеродных пленках может использоваться для изготовления автоэмиссионных СВЧ приборов. Исследования, проведенные в ФГУП «Научно-исследовательский институт физических проблем имени Ф.В. Лукина» и Национальном исследовательском университете «МИЭТ», подтвердили эффективность использования упомянутых пленок в функции автоэмиссионных сред;

-получены акты, подтверждающие использование результатов диссертационной работы при выполнении научно-исследовательских работ: «Исследование перспективных типов сверхвысокочастотных приборов и структур, разработка технологических принципов их изготовления (сильноточные автоэмиссионные СВЧ в диапазоне частот 30 ГГц и более)» (ГК №14.427.11.0003); «Разработка и исследование технологии формирования графеновых структур для приборных применений» (ГК № 14.749.11.0060).

-результаты диссертационной работы легли в основу проектов, поддержанных фондом содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках конкурсов У.М.Н.И.К. (договор № 39 от 30 января 2012 г.) и «Старт-15-1» (договор № 961 ГС1/17699 от 16.12.2015 г.).

### **Методология и методы исследования**

Объектом исследования являлись субмикронные пленки углерода, полученные электродуговым методом. Предметом исследования являлись условия формирования графитоподобных наноструктур в аморфных углеродных пленках.

Для решения поставленных задач были использованы следующие методы: растровая электронная микроскопия (РЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), резерфордское обратное рассеяние (РОР), рентгеноструктурный анализ, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и метод комбинационного рассеяния света (КРС).

### **Положения, выносимые на защиту:**

- применение конструкции электродугового испарителя с составным Ti-C катодом и магнитным сепаратором плазменного потока позволяет получить практически гладкие углеродные пленки субмикронной толщины;
- использование никелевой дуги для непосредственного нагрева структуры Si/TiN/C/Ni в вакууме исключает необходимость последующего термического отжига для формирования в углеродной пленке графитоподобных наночастиц;
- нагрев структуры Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C/Ni или Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ni/C в вакууме при температуре 1100°С дает возможность преобразования аморфной углеродной пленки наноразмерной толщины в стопку из графеновых слоев;
- трансформация аморфной углеродной пленки в графеновые слои зависит от температуры отжига и соотношения толщин пленок катализатора (Ni) и углерода.
- использование опорной структуры в виде МКП в сочетании с электродуговым методом позволяет получить массив регулярно расположенных автоэмиссионных эмиттеров на основе графитоподобных наночастиц;
- применение нихрома в качестве катализатора позволяет получать в аморфной углеродной пленке графитоподобные нанокластеры.

**Достоверность и обоснованность** выводов диссертации подтверждена использованием современных методов исследования:

растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, резерфордское обратное рассеяние, рентгеноструктурный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, метод комбинационного рассеяния света. Интерпретация полученных результатов базируется на современных представлениях о структуре и физико-химических свойствах углеродных материалов.

**Степень достоверности.** Экспериментальные результаты получены на современном сертифицированном оборудовании; теория формирования графитоподобных наночастиц построена на известных и проверяемых фактах; идея базируется на фундаментальных положениях нанесения тонких пленок в вакууме электродуговым распылением; установлено качественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках; использованы современные методики сбора и обработки информации.

**Апробация результатов.** Основные результаты работы докладывались на 12 конференциях: Международная научно-практическая конференция «Микро-и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2009, 2010, 2011, 2014 гг.); Международная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2011, 2012, 2015 гг.); Республиканская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР » (Нальчик, 2011, 2014, 2014 гг.); Международный симпозиум «Устойчивое развитие: проблемы, концепции, модели» (Нальчик, 2013), Международная научно-практическая конференция «Интеллектуальные системы и микросистемная техника» (КБР, пос. Эльбрус, 6-8 февраля 2018 г.)

По теме диссертации имеется 21 статья, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, и 2 патента РФ.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, трех глав и выводов, списка цитируемой литературы из 112 наименований. Диссертация изложена на 97 страницах, включая 59 рисунков и 6 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования.

**В первой главе** представлен обзор отечественной и зарубежной литературы, в котором рассмотрены свойства углерода, а также механизмы образования и способы получения тонкопленочных покрытий на его основе. Выявлены факторы, оказывающие существенное влияние на свойства этих покрытий. Дан обзор экспериментальных работ, посвященных методам получения углеродных наноматериалов для микроэлектронных применений.

**Вторая глава** содержит описание электродугового метода получения углеродных пленок, а также методов их исследования.

Исследуемые углеродные пленки были получены на установке вакуумного нанесения износостойких покрытий УВНИПА. Установка оборудована источником ионного травления «Радикал», позволяющий производить очистку и нагрев образцов. Перед осаждением пленок поверхность подложек подвергалась обработке ионами аргона в течение 15 минут. Вакуум в камере создавался диффузионным насосом, оснащенный ловушкой паров масла. Непрерывное горение дугового разряда поддерживалось напуском в откаченную камеру аргона до парциального давления  $2 \cdot 10^{-1}$  Па. Толщина покрытий контролировалась с помощью метода РОР.

Электродуговой испаритель импульсной углеродной плазмы, используемый на промышленной установке УВНИПА, не позволял избавиться от микрочастиц углерода в плазменном потоке. Между тем, в состав установки входит также испаритель электродугового распыления титанового катода, конструкция которого предусматривала возможность применения системы магнитной сепарации непрерывной титановой плазмы. Поэтому для этой конструкции испарителя вместо титанового катода был изготовлен составной катод из углеродного материала марки МПГ-6 и титана марки ВТ1-0 (рисунок 1,а). В магнитном поле радиус траектории движения заряженных частиц зависит от их массы. В результате этого частицы с небольшой массой (ионы и наночастицы углерода) можно направить в сторону подложки, а частицы с большей массой (микрочастицы углерода) - мимо подложки. Фотография углеродной плазмы приведена на рисунке 1,б.



а)

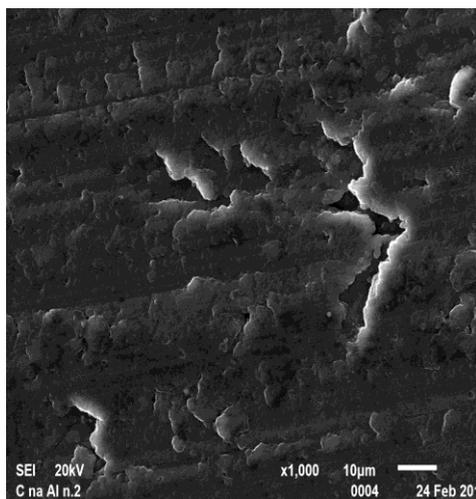


б)

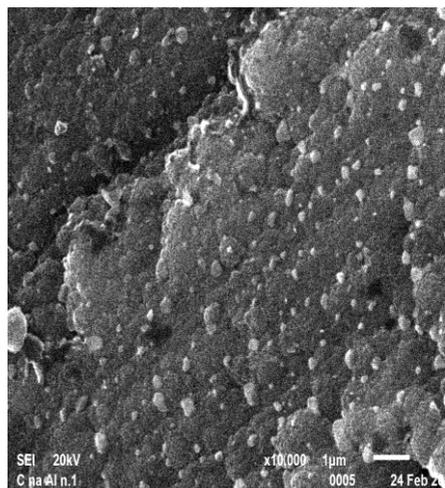
Рисунок 1 - Фотография составного Ti-C катода (а) и углеродной плазмы в магнитном поле (б)

Катод состоит из трех частей: охлаждаемого водой титанового основания, графитового держателя, имеющего форму усеченного конуса, графитовой вставки (расходного материала). Графитовая вставка диаметром 4 мм помещается в отверстие в центре графитового конуса так, что ее верхняя плоскость оказывается на 8 мм выше поверхности конуса.

Электродуговое распыление графита происходит на торце вставки. Для возбуждения электрической дуги в конструкции электродугового испарителя предусмотрен поджигающий электрод, который находится в контакте с титановой частью составного катода. После зажигания дуги разряд между титановой частью катода и поджигающим электродом переходит в основной разряд между графитовой вставкой и анодом испарителя. Магнитная сепарация позволила получить практически гладкую поверхность пленки без микрочастиц углерода. Это подтверждается исследованиями поверхности пленки с помощью РЭМ (рисунок 2,а). На рисунке 2,б приведены результаты детального исследования поверхности пленки. Видно, что поверхность усеяна nano выступами с плотностью  $\sim 10^8$  см.



а)



б)

Рисунок 2 - РЭМ-изображение поверхности углеродной пленки увеличении  $\times 1000$  (а),  $\times 10000$  (б)

Для экспериментальных исследований автоэмиссионных свойств исследуемых образцов нами был изготовлен макет источника света, реализованного в виде вакуумной камеры со смотровым окном (рисунок 3,а). Внутри камеры расположен катодно-анодный узел, представляющий собой диодную лампу с катодом из исследуемых углеродных пленок и составным

анодом из никелевой сетки (толщина 15 мкм, геометрическая прозрачность 50 %), и электролюминесцентного экрана из стекла или нержавеющей стали. В процессе измерения тока электроны с катода, ускоренные анодным напряжением, обеспечивали засветку экрана (рисунок 3,б).

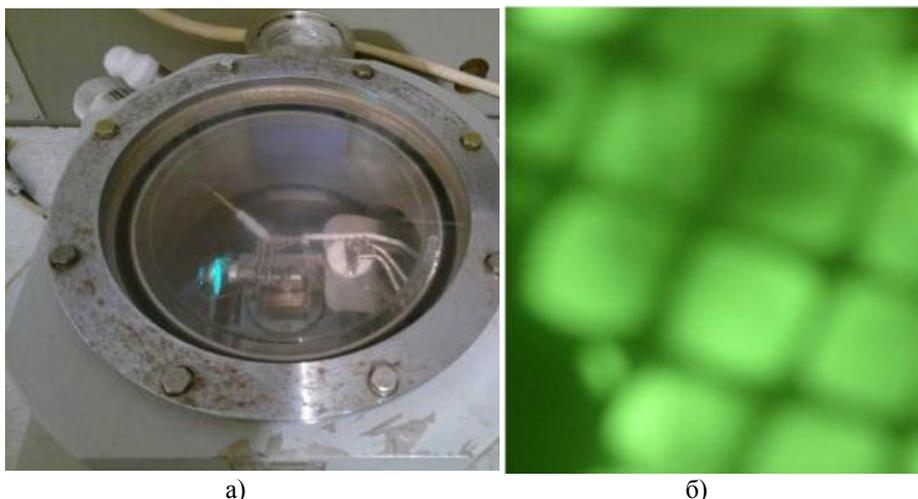


Рисунок 3 - Макет источника света (а) и автоэмиссионное изображение сетки анода (б)

Катод крепился на сменном механизме, который позволял производить перемещение катода внутри вакуумной камеры и фиксировать взаимное расположение катода и анода с точностью до 5 мкм.

Исследования вольт - амперных характеристик (ВАХ) образцов проводились в камере, из которой откачивался воздух до давления  $6 \cdot 10^{-4}$  Па.

Существенной частью стенда является приспособление (шлюз), позволяющий производить измерение автоэмиссионных токов различных образцов за один цикл откачки.

**В третьей главе** приведены результаты исследований условий формирования наноструктур и эмиссионных свойств углеродных пленок.

Обзорные РФЭС спектры исследуемых углеродных пленок, полученных электродуговым методом, показали наличие на поверхности большого количества углерода, кислорода и незначительное содержание кремния, фтора, алюминия и азота.

На рисунке 4 представлены результаты прецизионных исследований уровня  $C1s$  углерода. При разложении спектра наблюдается пик с максимальной интенсивностью при энергии связи  $E = 284,55$  эВ, соответствующий соединениям  $C - C$  в  $sp^2$  -состоянии. Энергетическое положение пика между положениями линии  $C1s$  углерода в графите (284,15

эВ) и алмазе (285,50 эВ) свидетельствует о том, что он принадлежит аморфному углероду. Также наблюдаются дополнительные пики соединений C-O=C и C-H (E=286,03 эВ), O-C=O и карбоксильных групп (E=288,47 эВ), обусловленные наличием кислорода в остаточной газовой среде.

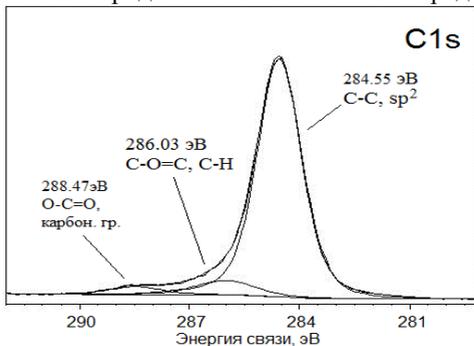


Рисунок 4 - РФЭС спектр 1s-состояний атомов углерода

На рисунке 5 показаны результаты сравнительного фазового анализа материала вставки Ti-C катода, осажденной углеродной пленки и порошка из УНТ ( длина нанотрубок 0,1-10мкм, диаметр нанотрубок 10-15 нм).

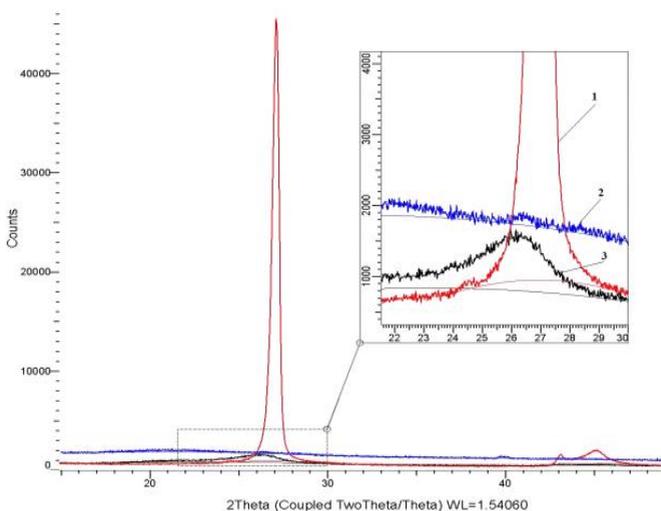


Рисунок 5 - Рентгенограммы образцов графита (1), углеродной пленки (2), нанопорошка УНТ (3)

Видно, что в рентгенограмме материала вставки присутствует рефлекс (002), характерный для графита МПГ-6. Для УНТ пик (002)

уменьшается по амплитуде и расширяется, а для осажденной углеродной пленки проявляется лишь как слабое превышение сигнала над фоном в интервале брегговских углов отражения  $2\theta = 26-27^\circ$ . Отсюда можно сделать вывод, что в углеродной пленке содержится небольшое количество наноструктур. Наличие гало на рентгенограмме углеродной пленки в виде основного элемента говорит о практически аморфной структуре пленки. Приняв суммарную интенсивность гало и дифракционных максимумов над фоном за 100%, можно найти соотношение между фазами пленки (аморфный углеродный материал и графитоподобные наноструктуры). Согласно расчету на основании экспериментальных данных, содержание графитоподобных наноструктур в пленке составляет ~4% от массы углеродных фаз.

На присутствие углеродных наноструктур в аморфной пленке указывают также результаты измерений автоэмиссионных токов. Так, зависимость плотности тока с поверхности углеродной пленки от напряженности электрического поля следует экспоненциальному закону Фаулера-Нордгейма. При этом эмиссия наблюдается при пороговом значении напряженности электрического поля ~7.5 В/мкм.

В работе исследовано влияние термического отжига структуры Si/TiN/C/Ni на процесс зарождения графитоподобных наноструктур в аморфной углеродной пленке, осажденной на барьерный слой нитрида титана. Слой TiN толщиной 17 нм с крайне низким значением коэффициента диффузии атомов углерода был получен на пластине из монокристаллического кремния с помощью электродугового метода. Затем на пленку TiN электродуговым способом были нанесены углеродная пленка и никелевая пленка толщиной 96 нм и 9 нм соответственно. Во время процесса нанесения пленок подложки, установленные на водоохлаждаемую карусель, вращались со скоростью порядка два оборота в минуту. Температура образцов в процессе напыления не превышала  $80^\circ\text{C}$ . Отжиг структуры Si/TiN/C/Ni проводился в вакуумной камере, откаченной до давления  $10^{-3}$  Па.

По данным КРС - исследований установлено наличие в спектре исследуемых структур широкого асимметричного пика, соответствующего аморфному углероду. После термического отжига структур при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 1ч. в спектре появляются два пика (рисунок 6,а), характерные для графитовой структуры (D-и G-пики). G-пик (пик графита), обусловленный колебаниями системы  $sp^2$ -углеродных связей, локализован в области  $1580\text{ см}^{-1}$ . D-пик (пик поликристаллического графита), указывающий на присутствие  $sp^3$ -гибридизаций, локализован в окрестности  $1350\text{ см}^{-1}$ . Появление в спектре D-пика после отжига можно объяснить образованием в пленке графитоподобных наноструктур. Определив из спектра КРС отношение амплитуд D-и G-пиков ( $I_D/I_G$ ) и приняв во внимание литературные данные о зависимости отношения  $I_D/I_G$  от размеров нанокристаллов, можно оценить линейный размер наноструктур (7 нм).

Нанесение пленок с помощью электродугового испарителя имеет ряд преимуществ. Наиболее существенным из них является возможность в

процессе напыления использовать дугу для непосредственного нагрева неподвижной подложки в вакууме до очень высокой температуры. В зависимости от расстояния между катодом и подложкой можно разогреть подложку до температуры порядка 500-3500°С. Остальные части вакуумной камеры при этом не испытывают существенного нагрева.

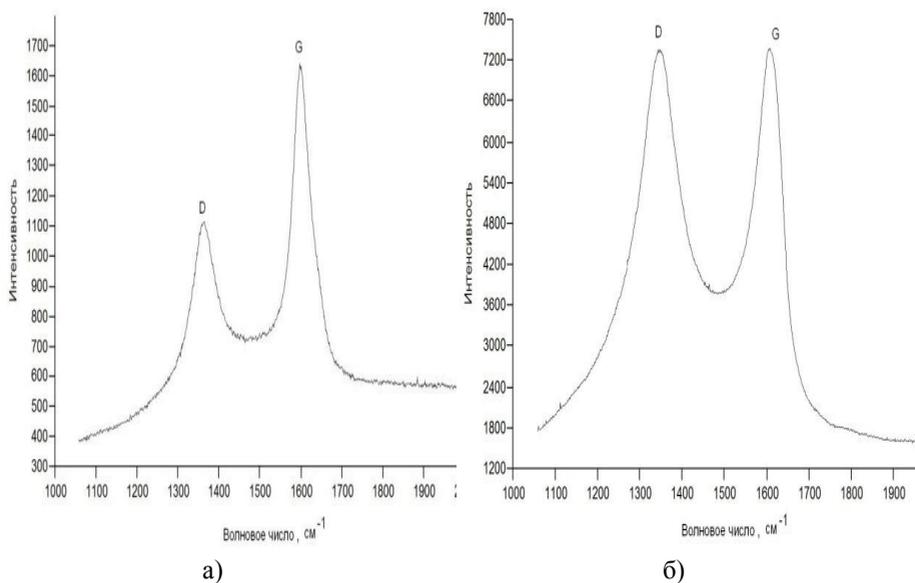


Рисунок 6 - Спектр КРС пленки С структуры Si/TiN/C/Ni до (а) и после (б) отжига

На рисунке 6,б показан спектр углеродной пленки после электродугового осаждения никеля на неподвижную структуру Si/TiN/C. Видно, что спектр имеет D-и G-пики практически равной амплитуды. Полуширина D-и G-пигов равна 160  $\text{см}^{-1}$  и 100  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Эти величины характерны для пленок с графитоподобными наноструктурами. Из полученных данных следует, что осаждение никеля на неподвижную аморфную углеродную пленку, нагреваемую дугой, позволяет синтезировать наноструктуры в пленке в процессе, а не после осаждения, что является большим преимуществом такого способа.

В работе изучены особенности фазовых превращений в аморфных углеродных пленках, возникающих при термическом отжиге двухслойных структур C/Ni, полученных на кремниевых подложках, покрытых тонкими барьерными слоями SiO<sub>2</sub> (600 нм) и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (120 нм). Пленки углерода и никеля были получены электродуговым методом при температуре не выше 80°С. На рисунке 7,а показан спектр РОР исходной структуры Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C/Ni. Из-

за зависимости энергии обратно рассеянных ионов от типа атомов, находящихся в пленке вблизи поверхности, сигналы от компонентов пленки располагаются так, как показано стрелками. Видно, что спектр углерода имеет форму ступенчатого сигнала с пиком в диапазоне значений каналов 140-170. Положение пика углерода свидетельствует о присутствии между слоями нитрида кремния и никеля углеродной пленки, осажденной электродуговым способом. Длина платы ступенчатого сигнала соответствует распределению по глубине в пленке никеля атомов неупорядоченного углерода из остаточной газовой среды, которые образовались в результате разложения паров масла диффузионного насоса. После отжига структуры  $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  произошло частичное перемешивание слоев, о чем свидетельствует изменение формы пиков никеля и углерода (рисунок 7,б). Так, площадь под углеродным пиком существенно уменьшилась, что позволяет предположить о диффузии углерода в пленку никеля.

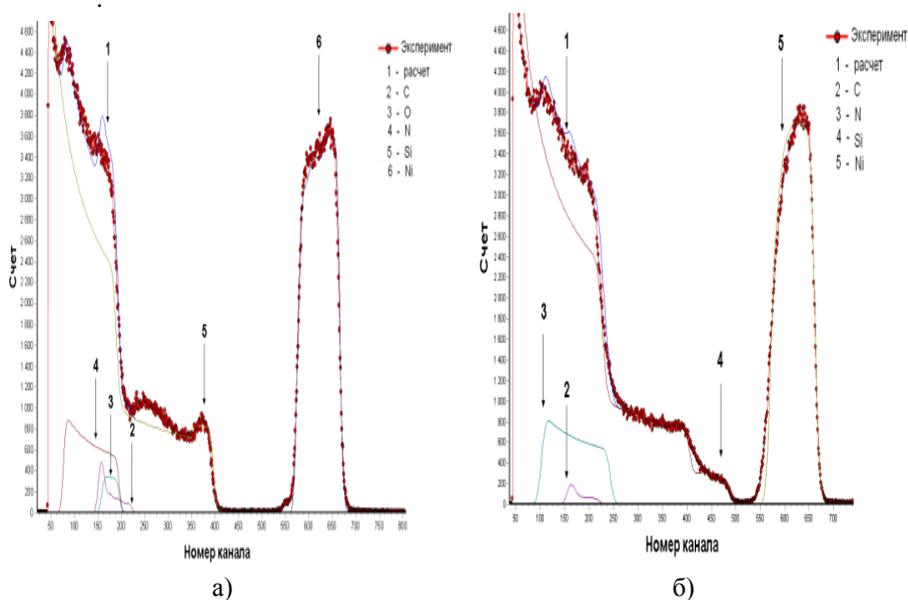


Рисунок 7 - Спектр POP ионов  $\text{He}^+$ , рассеянных от образца  $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{C/Ni}$  до отжига (а) и после (б)

Анализ спектров POP показал, что толщина углеродного слоя между слоями  $\text{Ni}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  уменьшилась с 53 нм до 9 нм, а толщина слоя никеля увеличилась с 140 нм до 145 нм.

Данные КРС - исследования образцов позволяют предположить, что в процессе отжига происходит формирование графеновой пленки. На это указывает как наличие в спектре ярко выраженных  $\text{G}^1$ -и G-пиков, так и

наличие линий D ( $1350\text{ см}^{-1}$ ) и  $D^1$  ( $2400\text{ см}^{-1}$ ), определяющих деформации и дефекты в кристаллической структуре (рисунок 8). Незначительная интенсивность линий D и  $D^1$  указывает на хорошее качество графена. Толщина графенового слоя ( $\sim 9\text{ нм}$ ) и отношение амплитуд  $G^1/G < 1$  свидетельствует о том, что полученный графен является мультиграфеном.

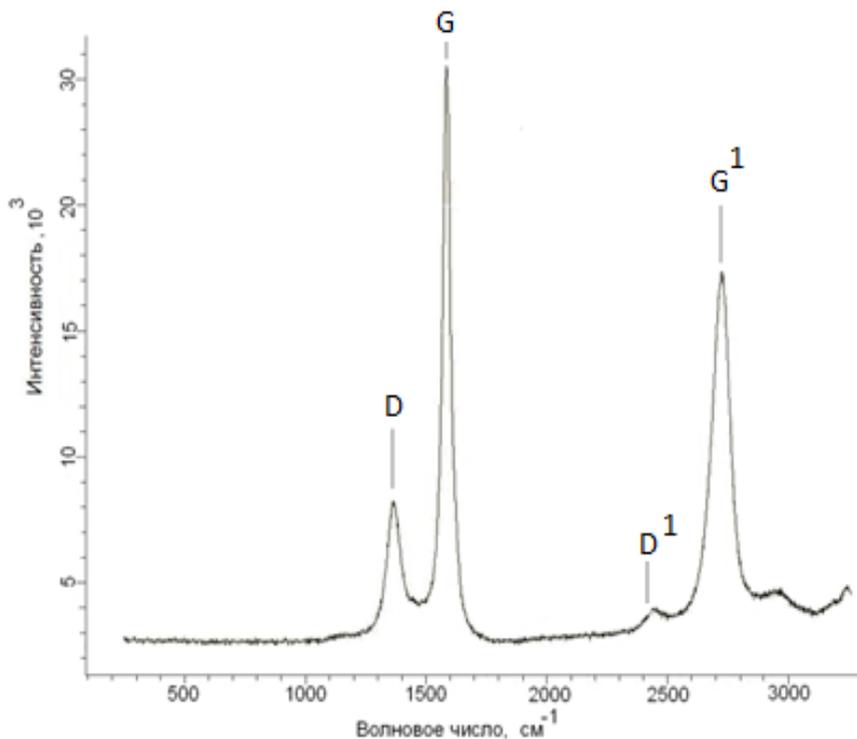


Рисунок 8 - Спектр КРС пленки С после отжига образца  $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{C/Ni}$

Таким образом, никель проявляет не только каталитическое действие, но и является растворителем углерода. Уменьшение в процессе отжига толщины углеродного слоя до нескольких нанометров стимулирует преобразование аморфной углеродной пленки в стопку из графеновых слоев.

Одним из преимуществ такого способа изготовления пленок графена является возможность их формирования непосредственно на диэлектрическом слое и последующее вывешивание их с помощью мембранных технологий над поверхностью подложки.

В работе представлены экспериментальные результаты по исследованию условий формирования графена в “обращенных” структурах Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ni/C, в которых слой аморфной углеродной пленки был нанесен поверх никелевой пленки, осажденной на слой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Методом КРС установлено, что термическая обработка этих структур при температуре 800<sup>0</sup> С не приводит к образованию графеновой фазы. Если температурная обработка (нагрев, выдержка и последующее быстрое охлаждение) структуры проводится при более высокой температуре (1100<sup>0</sup> С), то в структуре образуется мультиграфен. Это подтверждается присутствием в спектре КРС интенсивного пика D, указывающего на то, что графен содержит большое количество дефектов. Однако соотношение G<sup>1</sup>/G >1 свидетельствует о перспективности использования “обращенных” структур для изготовления однослойных пленок графена.

Кроме того, установлена зависимость качества графена от соотношения толщин пленок никеля и углерода. Так, спектры КРС “обращенных” структур имеют более ярко выраженные G<sup>1</sup>-и G-пики при большей толщине слоя никеля. Эксперименты проводились в одинаковых технологических условиях (время отжига 10 минут при температуре 1100<sup>0</sup> С).

Известно, что пленки никеля имеют недостаточно хорошую адгезию к подложке и непосредственное использование их не всегда обеспечивает воспроизводимые результаты. Можно предположить, что каталитические пленки хром - никелевого сплава Cr-Ni (нихрома), имеющие высокую адгезию из-за активности хрома по отношению к материалу подложки, образуют более прочное сцепление с углеродной пленкой, чем никелевые пленки. В связи с этим были исследованы фазовые превращения в углеродной пленке в присутствии нихрома.

Исследуемые двухслойные (Cr-Ni и C) покрытия были получены на подложках Si (100), покрытыми пленками SiO<sub>2</sub> (600 нм) и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (120 нм). На установке УВНИПА сначала методом термического испарения навески X20H80 (80% Ni + 20% Cr) при давлении 6×10<sup>-4</sup> Па осаждались пленки нихрома. Далее без напуска воздуха в вакуумную камеру на неподвижные пленки нихрома электродуговым методом осаждались пленки углерода.

На рисунке 9,а показан РФЭС спектр 2p -состояний атомов никеля после осаждения углерода на пленку нихрома. Наличие пика с максимальной интенсивностью при энергии связи 852,7 эВ свидетельствует о присутствии в пленке катализатора - металлического никеля Ni<sup>0</sup>. Также наблюдаются дополнительные пики, обусловленные наличием соединений NiO (854,46 эВ) и сателлита (859,1эВ). Результаты анализа спектров РФЭС высокого разрешения показали образование металлического никеля ~65 ат.%, оксида NiO ~35%. Карбиды никеля не образуются, т. е. никель химически инертен к осаждаемому углероду.

Из рисунка 9,б следует, что в углеродной пленке также образовались оксиды хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (65,41ат.%), CrO<sub>3</sub> (13,38 ат.%) и карбид хрома Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (21,21 ат.%).

Данные КРС- исследований (рисунок 10,а) позволяют сделать вывод, что процесс осаждения углерода на хром – никелевые пленки сопровождается образованием графитоподобных наноструктур.

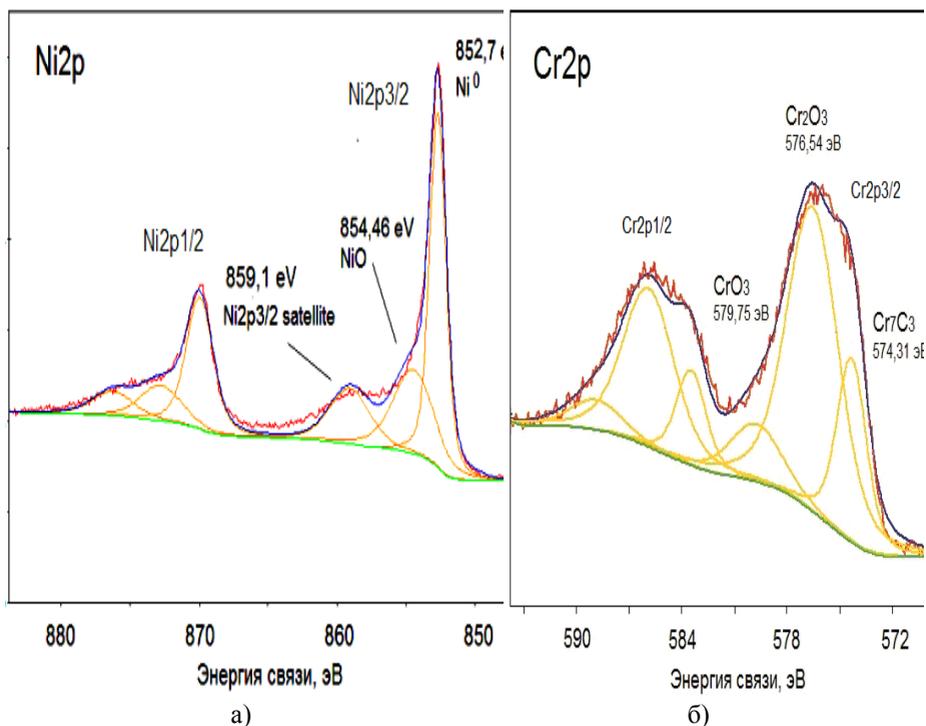


Рисунок 9 - РФЭС спектры 2p-состояний атомов Ni (а) и Cr (б)

В работе проведены измерения спектров КРС углеродных пленок, осажденных на стеклянные подложки путем одновременного электродугового распыления графита и нихрома. При рассмотрении рисунка 10,б можно сделать вывод об образовании в углеродной пленке графитоподобных наноструктур.

Нихром в виде проволоки диаметром 1 мм был введен в углубление на непосредственно распыляемой графитовой вставке.

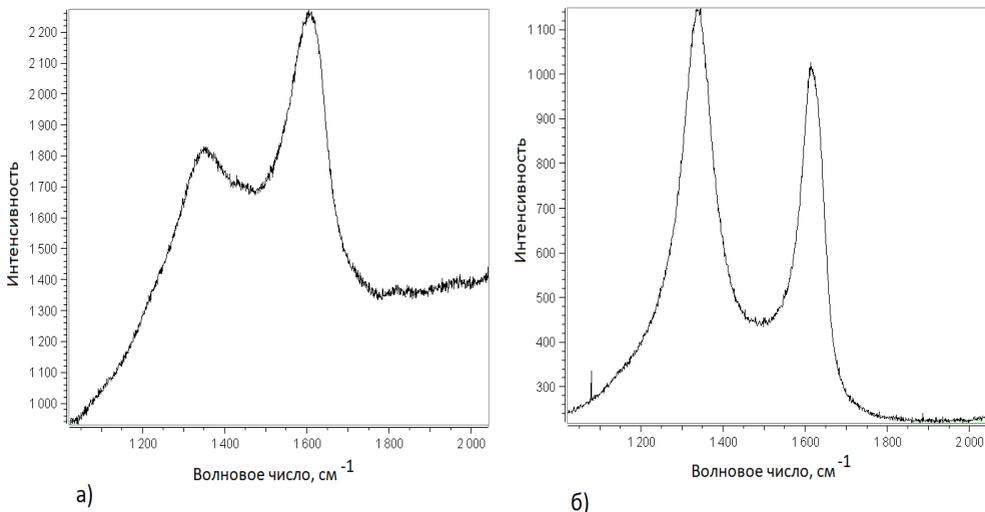


Рисунок 10 - Спектры КРС пленок С, осажденных электродуговым способом на: а)- нихромовую пленку при распылении только графита, (б)- стеклянную подложку при одновременном распылении графита и нихрома (б)

Известно, что стеклянная микроканальная пластина (МКП) является электронным усилителем, содержащим большое число (несколько миллионов) цилиндрических каналов с идентичными геометрическими размерами и вторично-эмиссионными свойствами. Постоянное рабочее напряжение  $U_{\text{раб}}$  стандартной МКП составляет 400-1000 В и коэффициент усиления электронного потока 100-1000. Предельный выходной ток при подаче импульсного напряжения 0,1-1,0 А. Каналы МКП обладают уникальным свойством самонасыщения, т.е. при увеличении входного тока выходной ток растет и достигает предельной величины.

В работе впервые предложен способ изготовления катода с опорной структурой из МКП с каналами, внутри которых электродуговым способом сформированы регулярно расположенные эмиттеры на основе графитоподобных наноструктур с низкой работой выхода электронов.

Таким образом, нет необходимости формировать регулярную структуру в виде периодических микроострий.

При подаче внешнего напряжения на катод в каналы влетают электроны и, сталкиваясь с поверхностью каналов, выбивают вторичные электроны. Указанный процесс повторяется многократно и по каналу, усиливаясь, продвигается электронный поток. Это дает возможность значительно снизить рабочее напряжение катода.

Катодная структура на основе МКП диаметром 24,8 мм, толщиной 359 мкм и диаметром и с каналами диаметром 6 мкм была изготовлена по следующей схеме (рисунок 11).

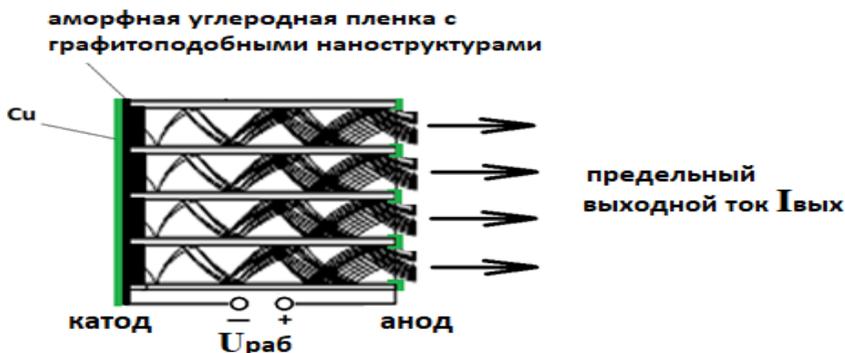


Рисунок 11- Схема катода на основе МКП

На торцовую поверхность МКП через сквозные отверстия внутрь каналов методом одновременного распыления графита и катализатора (нихрома) наносилась углеродная пленка, содержащая графитоподобные наноструктуры. Затем термическим испарением электропроводящего материала (меди) наносился контактный электрод на углеродный слой. Упомянутые слои наносились последовательно без напуска воздуха в вакуумную камеру. Анодный слой из меди наносился на противоположную торцовую поверхность опорной структуры (МКП) с отверстиями, совмещенными с катодной структурой.

Проведенные исследования ВАХ образцов показали, что предельный выходной ток около  $1\text{ мА/см}^2$  достигается при  $U_{\text{раб}} \sim 400\text{ В}$ .

**В приложении** приводятся документы, подтверждающие внедрение полученных результатов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изготовлен электродуговой испаритель с составным Ti-C катодом и магнитной сепарацией плазменного потока, позволяющий получить практически гладкие однофазные углеродные пленки.
2. Показано, что поверхность исследуемых углеродных пленок в основном состоит из аморфного углерода, а также углерода различных степеней окисления и карбоксильных групп, представляющих собой загрязнения.
3. Установлено, что в аморфных углеродных пленках, полученных методом электродугового осаждения, содержится  $\sim 4$  вес. % графитоподобных наноструктур, наличие которых является причиной автоэлектронной эмиссии электронов при низкой пороговой напряженности поля  $\sim 7.5\text{ В/мкм}$ .
4. Установлено, что термическая обработка при температуре  $1100^{\circ}\text{ С}$  структуры Si/TiN/C/Ni оказывает активизирующее действие на процесс

зарождения графитоподобных наноструктур в аморфных углеродных пленках, осажденных электродуговым способом на барьерные слои TiN.

5. Показано, что осаждение электродуговым способом каталитического никеля на поверхность неподвижной углеродной пленки, прогреваемой никелевой дугой, позволяет исключить необходимость последующего термического отжига для формирования графитоподобных наночастиц в пленке.

6. Обнаружено, что в процессе отжига при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$  в структурах Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C/Ni и Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ni/C образуются графеновые слои. Предложен механизм, объясняющий формирование графеновой фазы.

7. Установлено, что трансформация аморфной углеродной пленки наноразмерной толщины в графеновые слои зависит от температуры отжига и соотношения толщин пленок катализатора (Ni) и углерода.

8. Показано, что нихромовая пленка является катализатором при синтезе графитоподобных нанокластеров в аморфной углеродной пленке.

9. Впервые предложен способ изготовления массива регулярно расположенных эмиттеров на основе МКП.

В настоящее время не существует достаточно полной теории механизма и закономерностей автоэлектронной эмиссии в МКП, объясняющих все процессы, которые приводят к ухудшению эмиссии или деградации эмиттеров. Получение автоэмиссионных катодов на основе МКП может иметь чрезвычайно большое значение при изготовлении систем импульсной генерации с максимальными выходными токами (до 1А) без чрезмерного нагрева катодов.

### Цитируемая литература:

1. Spindt C.A., Holland C.A., Rosengreen A., Brodee I. Field-emitter arrays for vacuum microelectronics // IEEE Trans. on ED. 1991. vol. ED-38, № 10. P. 2355.
2. Лейченко А.С., Шешин Е.П., Щука А.А. / Электроника: Наука. Технология. Бизнес. -2007.-№ 6. -С. 94-100.
3. Конакова Р.В., Охрименко О.Б., Светличный А.М., Агеев О.А., Волков У.Ю., Коломийцев А.С., Житяев И.Л., Спиридонов О.Б. Характеризация автоэмиссионных катодов на основе пленок графена на SiC// ФТП.- 2015. -Т. 49. -Вып. 9. -С. 1278-1281.
4. Фурсей Г.Н., Поляков М.А., Кантонистов А.А., Яфасов А.М., Павлов Б.С., Божевольнов В.Б. Автоэлектронная и взрывная эмиссия из графеноподобных структур // ЖТФ.- 2013.-Т.83. -Вып.6. -С. 71-77.
5. Савельев С.Г., Синецын Н.И., Торгашов Г.В., Григорьев Ю.А. Исследование пленочных углеродных катодов, полученных методом пиролиза гептана // Материалы международной межвузовской конференции «Современные проблемы электроники и радиофизики СВЧ». Саратов.-2001.- С. 138.

## Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Ильичев Э.А., Кириленко Е.П., Петрухин Г.Н., Рычков Г.С., Сахаров О.А., Хамдохов Э.З., Чернявская Е.С., Шупегин М.Л., Щекин А.А. Особенности формирования графеновых слоев из аморфных углеродных и кремний-углеродных пленок // Письма в ЖТФ. -2014. -Т.40. -Вып. 2.- С.10-14.
2. Ильичев Э.А., Кириленко Е.П., Петрухин Г.Н., Рычков Г.С., Сахаров О.А., Хамдохов З.М., Хамдохов Э.З., Чернявская Е.С., Шупегин М.Л., Щекин А.А. Способ формирования графеновых пленок // ЖТФ. -2014. -Т.84.- Вып. 7. С.62-66.
3. Khamdokhov E. Z., Khamdokhov Z.M., Kulikauskas V. S., Chernykh P. N., Serushkin S. V., Migunova E. S. Effect of Thermal Annealing on the Properties of a C/Ni Heterostructure // The Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. - 2014. -Vol.8.- № 6.- P. 1299-1301.
4. Хамдохов Э.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М., Хамдохов А.З., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х. Получение углеродных пленок методом электродугового распыления графита в магнитном поле // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования. -2014. -№ 12.- С. 68-73.
5. Хамдохов Э.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х., Куликаускас В.С., Ерискин Ф.Ф. Свойства хром - никелевого сплава после воздействия пучка ионов углерода // Известия КБНЦ РАН. -2015.- № 5 (67). - С. 18-23.
6. Хамдохов А.З., Хамдохов Э.З. Способ получения однофазных пленок нитрида титана // Патент РФ № 2497977 от 10 ноября 2013г.
7. Хамдохов Э.З., Хамдохов З.М. Способ изготовления катода на основе массива автоэмиссионных эмиттеров. // Патент РФ № 2640355 от 18 апреля 2016г.
8. Хамдохов Э.З., Хамдохов З.М., Хатукаев Х. М., Тегаев Р.И. Особенности осаждения углеродных пленок на кремниевую подложку // Вестник КБГУ. Серия: Физические науки. -2009.- Вып. 12.- С. 56-57.
9. Хамдохов А.З., Хамдохов Э.З., Хамдохов З.М. Нанесение углеродных пленок с помощью источника ионов типа «Радикал» // Микро - и нанотехнологии в электронике: Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик. -2009.- С. 141-143.
10. Хамдохов А.З., Хамдохов Э.З., Хамдохов З.М. Влияние морфологии кремниевой подложки на форму поверхности пленок TiN иTiC // Микро - и нанотехнологии в электронике: Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик. 2010. С.126-127.
11. Фролова В.А., Чернова С.С., Тешев Р.Ш., Хамдохов А.З., Хамдохов Э.З. Исследование однородности пленки TiN, полученной вакуумно-дуговым методом//Микро- и нанотехнологии в электронике: Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик.- 2010.- С.221-222.

12. Хамдохов Э.З. Разработка технологии получения автоэмиссионных катодов на основе углеродных материалов // Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР: Материалы республиканской конференции студентов аспирантов и молодых ученых. Нальчик.- 2011.- С. 228-230.
13. Тешев Р.Ш., Хамдохов Э.З., Куликаускас В.С., Черных П.Н., Ильичев Э.А. Получение металлических пленок наноразмерной толщины//Микро-и нанотехнологии в электронике: Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик.- 2011.- С.145-146.
14. Тешев Р. Ш., Хамдохов З. М., Хамдохов Э. З., Ильичев Э.А., Петрухин Г.Н. Установка для измерения автоэмиссионных токов//Материалы IV международной научно-технической конференции «Микро и нанотехнологии в электронике». Нальчик. 2011. С.155-156.
15. Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М., Хамдохов Э.З., Ильичев Э.А. Исследование зависимости структуры пленки TiN от толщины // Материалы Международного симпозиума «Устойчивое развитие: проблемы, концепции, модели». Нальчик: Кабардино-Балкарский научный центр РАН.-2013.- С. 50-52.
16. Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов Э.З., Хамдохов З.М., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х. Особенности формирования пленок TiN электродуговым методом//Микро-и нанотехнологии в электронике: Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик. - 2014.- С.171-172.
17. Хамдохов Э.З., Казадаева Е.В. Исследование автоэмиссионных катодов на основе углеродных материалов//Микро-и нанотехнологии в электронике: Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик.- 2014.- С.167-170.
18. Хамдохов А.З., Хамдохов Э.З.Получение наноразмерных пленок TiN для микроэлектронных применений //Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР: Материалы республиканской конференции студентов аспирантов и молодых ученых. Нальчик.- 2014.- С. 34-36.
19. Хамдохов Э.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов А.З., Казадаева Е.В., Хамдохов З.М. Вакуумно-дуговой метод получения субмикронных пленок титана// Микро-и нанотехнологии в электронике: Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т.- 2015.- С.242-245.
20. Хамдохов Э.З., Хамдохов А.З., Хамдохов З.М.//Кремниевые полевые эмиттеры с защитными покрытиями. Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР: Материалы республиканской конференции студентов аспирантов и молодых ученых. Нальчик.- 2015.- С. 97-99.
21. З.М. Хамдохов, ЗюЧ. Маргушев, Э.З. Хамдохов, Р.Ш. Тешев, М.Д. Бавижев// Способы получения автоэмиссионных катодов. Сб. трудов международной научно-практической конференции «Интеллектуальные системы и микросистемная техника» (КБР, пос. Эльбрус, 6-8 февраля 2018). С. 84-90